

## <資料>Australia産ボーキサイトについて：EPMAによるボーキサイト中の介在鉱物の同定

著者	松島 知夫, 小野 健二
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	22
号	2
ページ	133-138
発行年	1966-12-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32515">http://hdl.handle.net/10097/32515</a>

# Australia 産ボーキサイトについて

## — EPMA によるボーキサイト中の介在鉱物の同定 —

松島知夫\* 小野健二\*

### 1. 緒 言

Australia 産豆状ボーキサイトの二、三の鉱物学的研究について前報<sup>1)</sup>に報告した。

前報に述べた顕微鏡による組織の観察の結果、同一産地の分級試料でもその組織は複雑多様であって、組織の統計的な分類の必要が認められ、いくつかの代表的な組織の例を示した。またギブサイトとベーマイトの matrix に介在する鉱物については従来の研究が見当らないので顕微鏡による観察からの同定が出来なかった。

比較的含有量の高い介在鉱物、例えばカオリナイトはX線廻折法によって、また微量成分については、例えばチタニウムなどを化学分析から認めているが、これ等の方法は介在鉱物を同定するための補助的手段であることは言うまでもない。

更に介在鉱物の同定に有効と考えられる方法には、電子顕微鏡による微細な組織、構造の観察を併用したX線廻折、電子廻折法などが考えられる。また鋭焦点X線、細管X線法なども手段の一つとして考えたが、この方法からは期待する結果が得られなかった。

次に EPMA による同定を試みた結果、ボーキサイト中の介在鉱物について容易に成分元素が分り、この方法が有用であることを見出した。

本報告では、その概要を述べる。

### 2. 実 験 法

#### 1) 試 料

前報に述べた豆状ボーキサイトの分級試料を用いた。本報告には後述の2例を示す。

豆状ボーキサイトの matrix には均一に鉄が分布し、その含有量によって着色の程度が異っている。Comalco 産ボーキサイトの特徴はアルミナがギブサイトとベーマイトとから成る含水鉱物である。

EPMA の定量分析に不可欠の原子番号効果からみた試料の特徴は matrix が含水鉱物であって、軽元素の Al に重元素の Fe が均一に混合分布している。また SiO<sub>2</sub> やカオリナイトのように軽元素に属するもの、TiO<sub>2</sub> のように軽元素と中間元素との間に属するものが主要構成元素である。

#### 2) EPMA の操作

当研究所総合試験室に 1962 年設置された日立製作所製 EPMA によって 1964 年後期に分析を実施した。当機器の性能、操作上の問題点については大森<sup>2),3),4)</sup>、三本木<sup>2)</sup>、南部<sup>2)</sup>、加藤<sup>2)</sup>らの報告に述べられている。特に本実験は 1962 年から 1964 年にわたって、当研究所において EPMA 機器の性能向上のため逐次改造を行いつつあった過程で実施されたため、十分な定量的な評価が

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 松島知夫：選研彙，21 (1965)，113.

2) 三本木貢治，南部松夫，大森康男，加藤清一：選研彙，19 (1963)，127.

3) 三本木貢治，大森康男：選研彙，21 (1965)，171.

4) 三本木貢治，大森康男：金属誌（会報），5 (1966)，115.

なし得なかったが、その結果の概略について述べる。

目的とする試料は介在鉱物をも含めて、主として軽元素からなる。したがって検出感度は 20 KV 程度の低加速電圧において、使用するプローブ電流密度、分光結晶の廻折強度、電子光学系と分光系とを隔てるマイラー膜による軽元素X線の顕著な吸収など、特性X線強度および SN 比に及ぼす要因に左右される。

本実験は大森<sup>2)</sup>らの報告に述べられている軽元素の検出感度向上の改造前に行ったもので含水鉱物に関する成分の定量補正についても、吸収補正、蛍光励起による補正などを正確に評価しえぬ条件が存在していたので、本報告では定性的同定結果を述べるにとどめる。

目的とする元素はボーキサイトの Al, Si, Ti, Fe を択び線分析と強度分析とを行った。

### 3) 試料の準備と同定条件

試料は径 25mm, 高さ 8 mm の硝子管に数個の試料を並べ、液状プラスチックを注入後、脱泡、固結、研磨の操作を経て、カーボン蒸着を行い測定に供した。

試料の平滑度はモニターレベルから観察したが、試料の matrix と介在鉱物との硬度の相違が認められ、やゝ研磨法に問題もあろうが、文献<sup>2)</sup>に引用された例に比べると遙かに優れた平滑度をもち測定に支障がないと判断した。

また数元素の同定に繰返し同じ位置を走査した結果、若干モニターレベルに異同を生じたが、試料移動装置の機構、および数回の走査によるコンタミネーションスポットの影響を考えると、これも同一線上の走査分析を行って見做して差支えないと判断した。

試料面のコンタミネーションスポットの成長によるX線強度の減少は本実験のように軽元素を対照とする場合、低加速電圧における汚染膜中で起る入射電子の散乱が無視出来ないとされているが、定量的同定を目的とする場合を除いては余り問題はないと考えられた。むしろ後述のごとく試料面に蒸着カーボンの剥離が認められること、チャージアップによる走査線の変動が危惧され、より安定な蒸着物の撰択が望ましいと判断した。

同定のために選択した条件は加速電圧 20KV, Fe と Tiの分析には LiF, Al とSi の分析にはマイカを用いた。チャート速度は 2,400 mm/hr とした。各分析条件については夫々の図を参照されたい。

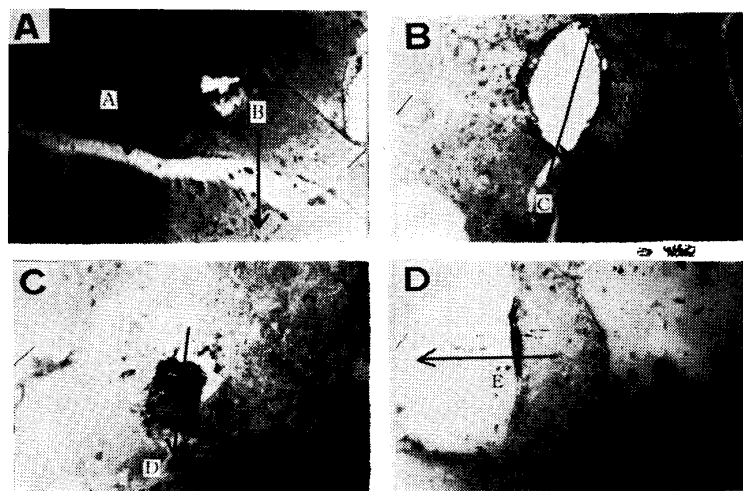


写真1 試料の同定位置の顕微鏡写真

A, 第1図参照

B, 第2図参照

C, 第3図参照

D, 第4図参照

↑走査方向

倍率: 500

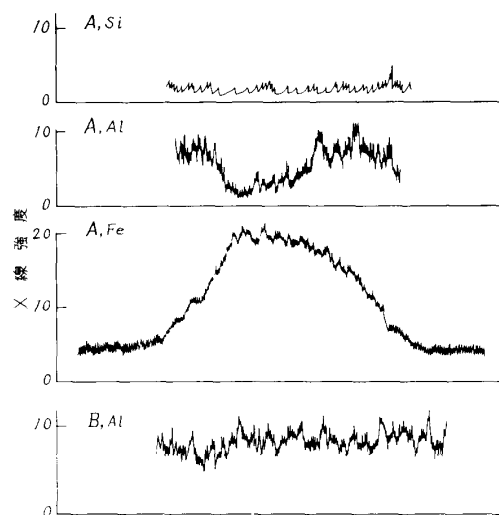
## 3. 実験結果

本実験で取扱った豆状ボーキサイト試料の2例を示す。第1例は前報<sup>2)</sup>に述べた Comalco L 分級試料 - 4 ~ + 6 mesh から択び、その組織は前報写真 5 - C に相当する。matrixのボーキサイトは鉄によって淡褐色を示し介在鉱物の分布や毛細管組織が認められる。

第2例は分級試料 - 3 ~ + 4 mesh に認められた純白色の豆状ボーキサイトで前報写真 2 - E に相当し、極めて稀に認められた試料である。

第1例の実験結果を第1~4図、写真1に、第2例の実験結果を第5~9図と写真2に示す。

写真1 A に示すAを開む形状は恰かも碎片の様に認められるが、現象としてはFeがmatrixのボーキサイトで偏析し強く着色した位置である。Fe, Al, Si の同定結果は第1図Aに認められるようにFeとAlとの強度分布に相反する傾向が示され、Siの強度分布は計器のback ground

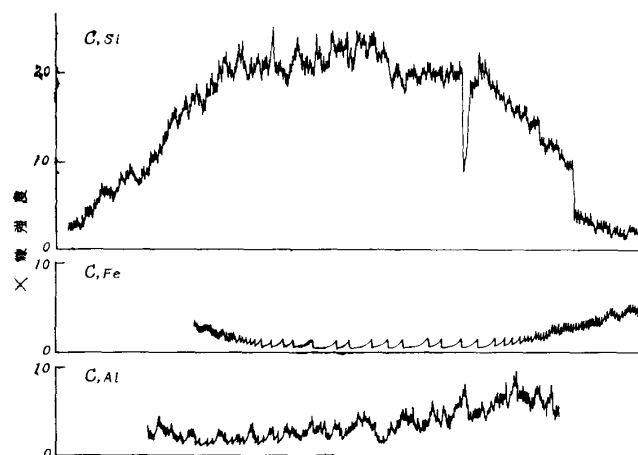


第1図 EPMAによる同定結果(強度分析)

A, 写真1のAに対応する

B, 写真1のBに対応する

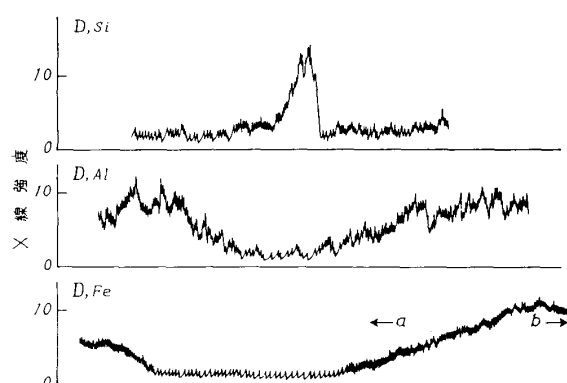
R-S-T: Si 4-1-2, Al 2-1-2, Fe 16-1-2



第2図 EPMAによる同定結果(強度分析)

C, 写真1のCに対応する

R-S-T: Si 4-1-2, Al 2-1-2, Fe 16-1-2



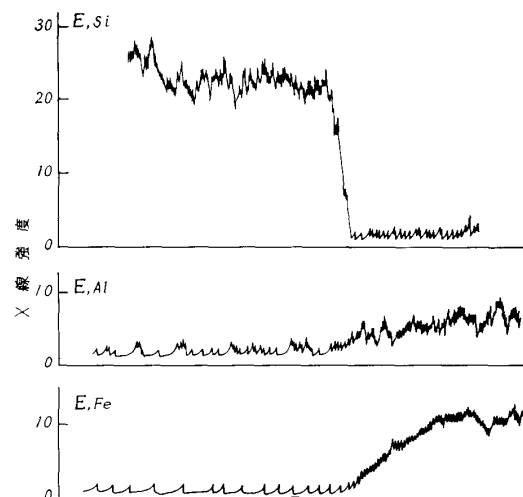
第3図 EPMAによる同定結果(強度分析)

D, 写真1のDに対応する

R-S-T:

Si 4-1-2, Al 2-1-2, Fe 16-1-2

a, 青い螢光 b, 真珠色の螢光



第4図 EPMAによる同定結果(強度分析)

E, 写真1のEに対応する

R-S-T:

Si 4-1-2, Al 2-1-2, Fe 16-1-2

程度である。

写真1 Aの毛管部Bについては、matrixを経て走査するとAlの強度分布に変化のないことが分った。この結果を第1図Bに示す。図には省略したが毛管部ではFeが殆ど認められない点異なる。

写真1 BのCに示す白色の部分は第2図Cに示す様に殆どSiから成る。

写真1 C-Dに示すような形状の不定な碎片については第3図Dの結果を得た。第2図の様に強度分布の均一なSiと比較するとSiの分布にピークを伴っている。AlとFeとの強度分布は走査方向に従って一定の傾向を示している事から、同定外の元素を検討する必要がある。

写真1Bや写真1Cの例は顕微鏡下で matrix 中の介在鉱物として識別出来た例である。これ等と対照的に写真1D-Eに示すように乳白色の亜透明鉱物を同定した結果を第4図Eに示す。matrix からEの方向へ走査するに従ってSiの強度は急激に強くなり、略一定した強度分布を示す。AlとFeは全く認められない。

写真1, 第1~4図には第1例の試料の同定結果を示した。

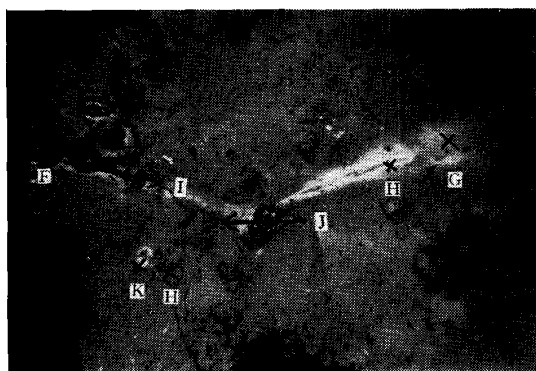
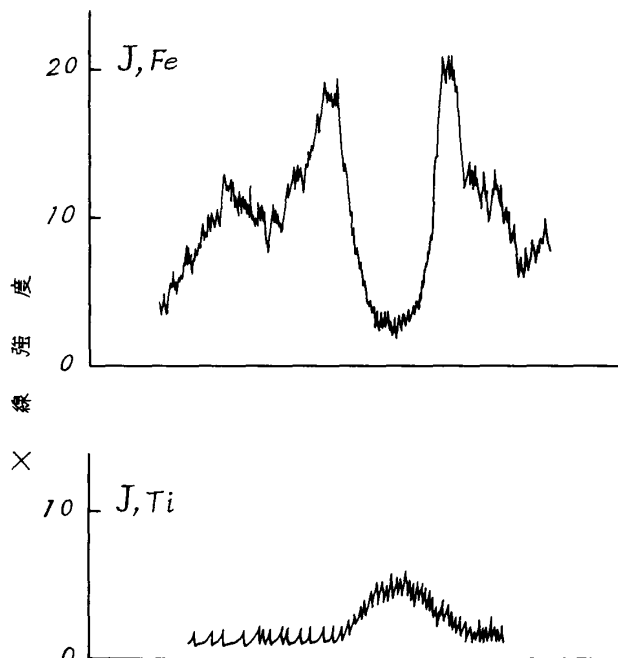


写真2 試料の同定位置の顕微鏡写真  
(第5~9図参照)

×: 線分析    ↑: 走査方向

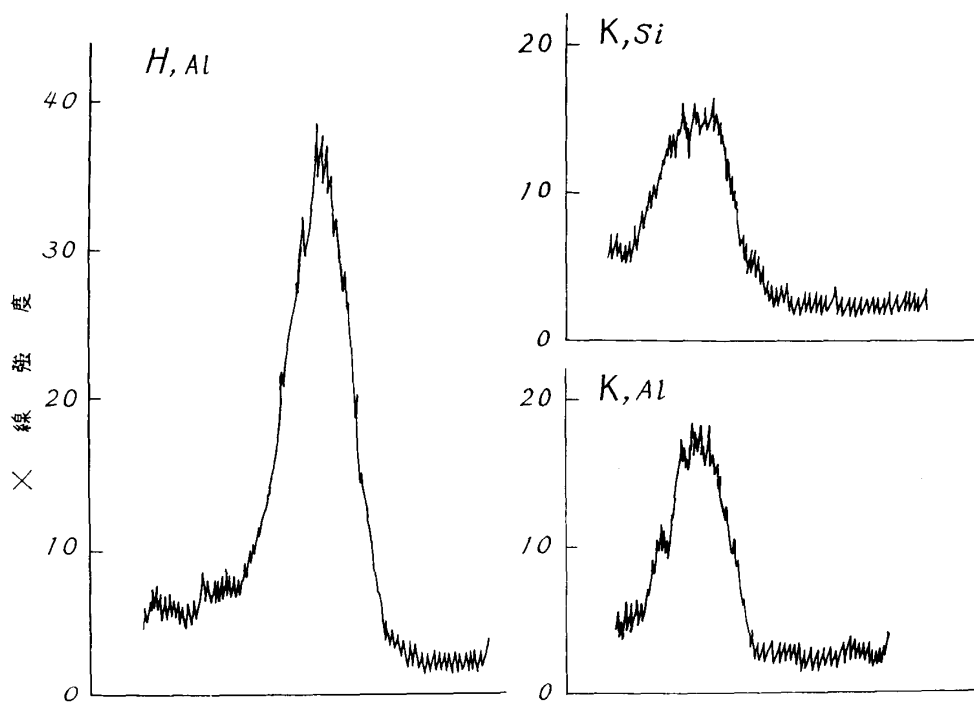
試料: Comalco White Pisolite 倍率: 600



第5図 EPMAによる同定結果(強度分析)

J, 写真2のJに対応する

R-S-T: Fe 8-1-2, Ti 8-1-2



第6図 EPMAによる同定結果(線分析)

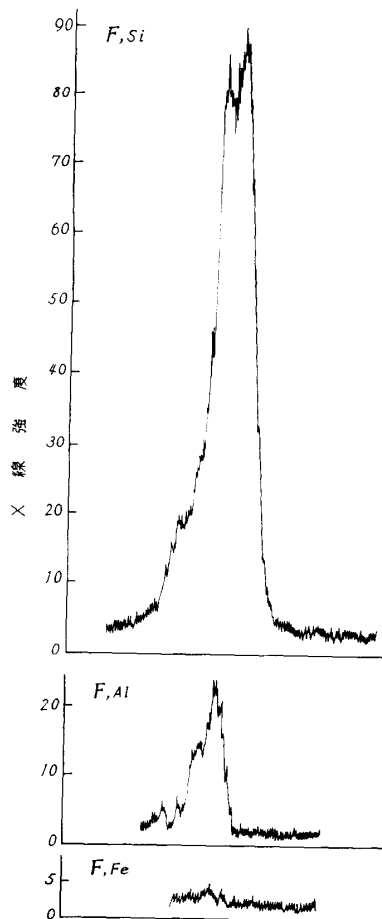
H, K, 写真2のH, Kに対応する

R-S-T: Si 8-1-2, Al 8-1-2

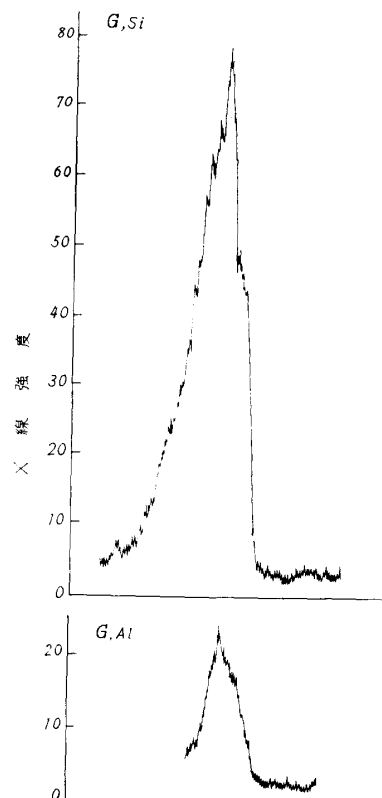
第2例については写真2の matrix に示す順に従って同定した。写真2の記号×は線分析、矢印はその方向に沿っての強度分布の分析を示す。

写真2のF, Gの結果を第7図と第8図とに示す。Fに示すような碎片状や、Gに示すような六角板状の鉱物は Si に富み、ついで Al も認められるが、Fe については線分析の精度から考えて殆ど存在しないと考えられた。また Al については写真2のHの位置における matrix の Al の強度と比較すると約 50% の強度を示している。

また写真2のKを第6図Kに示したが、第7, 8図との対応において Al, Si の何れも強度が低く、他元素の同定が必要と考えられる



第7図 EPMA による同定結果(線分析)  
F, 写真2のFに対応する  
R-S-T: Si 8-1-2, Al 8-1-2, Fe 8-1-2



第8図 EPMA による同定結果(線分析)  
G, 写真2のGに対応する  
R-S-T: Si 8-1-2, Al 8-1-2

例も認められる。

写真2のJに見られる湾型の内側を走査した結果を第5図に示す。Fe の強度分布に認められる強度の低下した位置に Ti を認めるが、これらの傾向から Ti は単体の鉱物として存在すると考えられる。

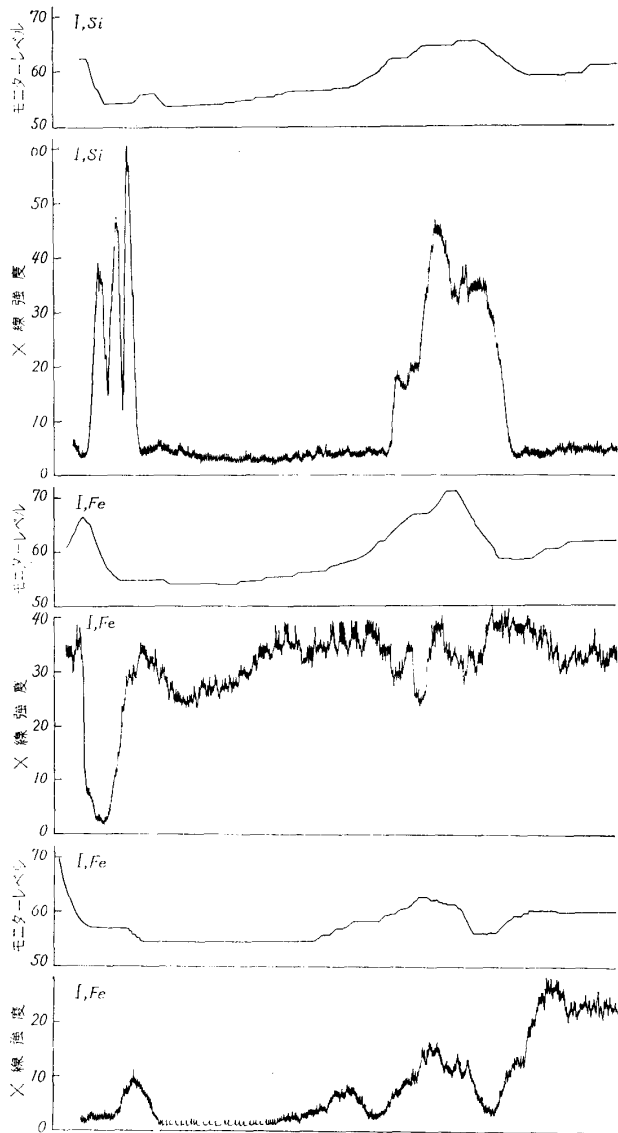
写真2のIは強度分析を行った例を示す。Fe に富んだ位置から matrix を通過し Si に富んだ碎片を通過した。同一の位置を Al, Si, Fe と3回走査した結果をモニターレベルから観察すると表面の平滑度は略対応している。これらの結果を第9図に示す。

以上の実験結果は定性的同定であるので吸収補正を考慮しなかったが、電子線照射の際、各鉱物に特有な蛍光が発生するので図中にその位置を示し、またその呈色を示しておく。

#### 4. 結 語

前報に報告した Australia 産豆状ボーキサイト中に介在する鉱物の同定に EPMA による機器

分析を適用し次の結論を得た。



第9図 EPMA による同定結果(強度分析)  
I, 写真2のIに対応する  
R-S-T: Si 8-1-2, Al 8-1-2, Fe 8-1-2

ボーキサイト中の介在鉱物については鉱物学的成因から、更に本質的な研究が必要とされるが、EPMAの適用が、matrix中での成分元素の偏析を確かめたり、顕微鏡下での観察で明白な結論の得られなかった介在鉱物の成分元素の検出に有効な手段であることを確めた。また第7図と第8図とに認められる線分析の結果は、これらの強度の比較から定量的に元素を同定することが可能なことを示している。またこのような見地からボーキサイトの様な含水鉱物において単体分離の困難な介在鉱物について化学分析などからは期待出来ない様より明白な知見の得られることが期待される。今後、更にNaの同定や、定量化についての研究からボーキサイトを含めて、含水鉱物の研究に有効な研究手段となりこれから得られる知識の大きいことは言うまでもない。

終りに臨み活発な討論を寄せられた当研究所総合試験室微小部X線室主任、工博大森康男助教授、並に同室加藤清一助手、天満元昭技官の各位の協力に厚く感謝する。

(昭和41年11月21日受理)